

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



09/866926
986 115 PTO
07/01/01

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 100 26 565.0

Anmeldetag: 30. Mai 2000

Anmelder/Inhaber: Merck Patent GmbH, Darmstadt/DE

Bezeichnung: Ionische Flüssigkeiten

IPC: C 07 F, C 10 M, H 01 G

Die gehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. März 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag
[Signature]

**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung**

64271 D a r m s t a d t

Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten

Die Erfindung betrifft ionische Flüssigkeiten zur Anwendung in elektrochemischen Zellen und organischen Synthesen.

5 Lösungsmittelfreie ionische Flüssigkeiten oder bei „Raumtemperatur
geschmolzene Salze“ wurden erstmals in US 2446331 beschrieben.
Das Problem dieser starken Lewis-Säuren ist die Bildung giftiger Ga-
se bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit.

10 Lange Zeit wurden Verbindungen um AlCl_3 und 1-Ethyl-3-
methylimidazolium (EMI) chlorid untersucht. Wilkes und Zaworotko
stellten 1992 in J. Chem. Soc., Chem. Commun., S. 965 neue Lö-
sungsmittelfreie ionische Flüssigkeiten, EMI BF_4^- und EMI O_2CCH_3 ,
vor. Allerdings sind diese Verbindungen für den Einsatz als Elektrolyt
15 in elektrochemischen Zellen ungeeignet, da die BF_4^- und CH_3C_2^-
Anionen schon bei relativ niedrigen Potentialen oxidiert werden.

20 In WO 98/07729 wird eine neue Klasse von Leitsalzen, die Lithium-
Boratkomplexe, beschrieben. In Zyklisierungsversuchen haben diese
Verbindungen besonders gute Ergebnisse gezeigt und sich als be-
sonders stabil erwiesen. Die Boratsalze liegen im festen Zustand vor
und weisen damit eine relativ geringe Leitfähigkeit auf.

25 In US 5827602 wird der Einsatz ionische Flüssigkeiten aus der Grup-
pe der Pyridinium-, Pyridazinium-, Pyrimidinium-, Pyrazinium-, Imida-
zolium-, Pyrazolium-, Thiazolium-, Oxazolium- und Triazoliumsalze in
elektrochemischen Zellen beschrieben. Diese ionischen Flüssigkeiten
sind durch gute Leitfähigkeiten für diese Anwendung besonders ge-
eignet. Der entscheidende Nachteil besteht in der teuren Synthese
30 der Rohstoffe, insbesondere der Anionen.

35 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ionische
Flüssigkeiten zur Verfügung zu stellen, die einen großen Flüssig-

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch ionische Flüssigkeiten der allgemeinen Formel

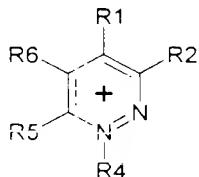
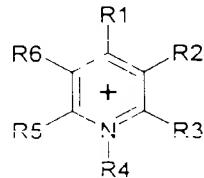


5

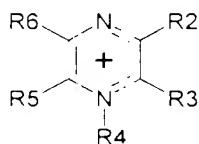
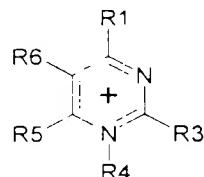
worin bedeuten:



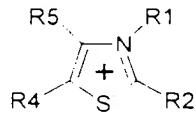
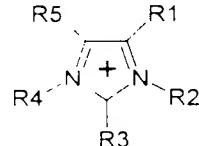
10



15



20



25

wobei R^1 bis R^6 gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind und jeweils einzeln oder gemeinsam folgende Bedeutung haben:

30

- H,

Cl, Br, I, -F

Gruppen, vorzugsweise F, Cl, $N(C_2H_5)_2$, CH_3CO_2 , CH_3COO , CH_3SO_2

$SO_2(C_2F_{2n+1}, H_x)$, C_xF_{2n+1}, H_x mit $1 < n < 6$ und $0 < x < 13$ substituiert sein

- OH

und

A^- ein Anion ausgewählt aus der Gruppe

$[B(OR^1)_n(OR^2)_m(OR^3)_o(OR^4)_p]^-$

5

mit $0 \leq n, m, o, p \leq 4$ und

$n+m+o+p=4$

10

wobei R^1 bis R^4 verschieden oder paarweise gleich sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbildung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam

15

die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$ mit $1 < n < 6$ und $0 < x \leq 13$ oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, besitzen,

20

die Bedeutung eines aromatischen heterocyclischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$ mit $1 < n < 6$ und $0 < x \leq 13$ oder Halogen oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, besitzen,

25

die Bedeutung eines Alkylrests (C_1 bis C_8) der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl, , N($C_nF_{(2n+1-x)}H_x$), $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$, $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$, $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$ mit $1 < n < 6$ und $0 < x \leq 13$ substituiert sein kann, besitzen.

beziehungsweise OR^1 bis OR^4

30

einzel oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carboxyl-, Dicarboxyl-, Oxsulfonyl- oder Oxycarboxylrests, der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl, , N($C_nF_{(2n+1-x)}H_x$), $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$, $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$,

schen Synthese, aber auch für den Einsatz in elektrochemischen Zellen geeignet. Zudem sind die ionischen Flüssigkeiten für den Ein-

satz in der Katalyse von chemischen Reaktionen geeignet. Außerdem können sie als inertes Lösungsmittel für hochreaktive Chemikalien verwendet werden. Ein weiteres Gebiet ist die Verwendung als hydraulische Flüssigkeit.

5

Es wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen hydrophob sind. Durch die wasserfreie Synthese wird zudem der unerwünschte Eintrag von Wasser in das System minimiert.

10

Überraschend wurde gefunden, daß die ionischen Flüssigkeiten den Aluminium-Stromkollektor, der üblicherweise in elektrochemischen Zellen verwendet wird, nicht korrodieren, sondern sogar passivieren. Damit kann die Zyklenstabilität erhöht werden. Außerdem konnte eine verbesserte thermische Stabilität des Systems durch den Einsatz ionischer Flüssigkeiten festgestellt werden.

15

Es wurde gefunden, daß durch den Zusatz von Lösungsmitteln mit niedriger Viskosität die Leitfähigkeit verbessert werden kann. Eine niedrige Viskosität mit hoher Leitfähigkeit ist für den Einsatz in elektrochemischen Zellen Voraussetzung. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen einen großen Flüssigkeitsbereich auf, so daß sie für diese Anwendungen besonders geeignet sind.

20

Für die Anwendung in Doppelschichtkondensatoren ist eine hohe Leitfähigkeit Voraussetzung. Die erfindungsgemäßen Verbindungen erfüllen dieses Kriterium und können daher allein oder in Mischungen mit anderen Lösungsmitteln oder Leitsalzen eingesetzt werden. Geeignet sind Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe organischer Carbonate (z.B. Ethylencarbonat, Propylencarbonat und deren Derivate, Butylencarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Methylethylcarbonat usw.), organischer Carbonsäureester (z.B. γ -Butyrolacton, Methylformiat, Methylacetat, Ethylacetat, Ethylpropionat, Methylpropionat, Methylbutyrat, Ethylbutyrat usw.), organischer

25

z. B. Methyltetrahydrofuran, Methyltetrahydrofuran-Derivate (z. B. Dioxolan, Dioxan, Dioxolanderivate usw.) oder andere aprotische Lö-

sungsmittel (z.B. Acetonitril, Sulfolan, Dimethylsulfoxid, Nitromethan, Phosphorsäuretriester, Trimethoxymethan, 3-Methyl-2-oxazolidinon usw.). Lösungsmittelgemische, wie z.B. Ethylenkarbonat/Dimethylcarbonat (EC/DMC) können ebenfalls verwendet werden.

5

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in Elektrolyten mit herkömmlichen Leitsalzen verwendet werden. Geeignet sind z.B. Elektrolyte mit Leitsalzen ausgewählt aus der Gruppe LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ oder $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ und deren Mischungen. Die Elektrolyte können auch organische Isocyanate (DE 199 44 603) zur Herabsetzung des Wassergehaltes enthalten. Ebenso können die Elektrolyte organische Alkalosalze (DE 199 10 968) als Additiv enthalten. Geeignet sind Alkaliborate der allgemeinen Formel

10



worin,

m und p 0, 1, 2, 3 oder 4 mit $m+p=4$ und

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind,

20

gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind,

25

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carbon-, Dicarbon- oder Sulfonsäurerestes haben, oder

30

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Halogen substituiert sein kann, haben oder

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines heterocy-

substituiert sein kann, haben oder

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung einer aromatischen Hydroxysäure aus der Gruppe aromatischer Hydroxy-Carbonsäuren oder aromatischer Hydroxy-Sulfonsäuren, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann,

5

haben und

Hal F, Cl oder Br

und

10

A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis dreifach halogeniert

sein kann, bedeuten. Ebenso geeignet sind Alkalialkoholate der allgemeinen Formel

15

$\text{Li}^+ \text{OR}^-$

worin R

die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carbon-, Di-carbon- oder Sulfonsäurerestes hat, oder

20

die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, hat oder

25 die Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Bipyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, hat oder

die Bedeutung einer aromatischen Hydroxysäure aus der Gruppe aromatischer Hydroxy-Carbonsäuren oder aromatischer Hydroxy-Sulfonsäuren, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann,

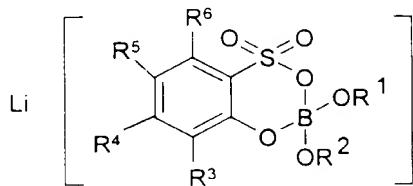
30

hat und

A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis dreifach halogeniert sein kann.

Auch Lithiumkomplexsalze der Formel

5



10

wobei

15

R¹ und R² gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbildung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C₁ bis C₆), Alkoxygruppen (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,

25

oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen heterocyclischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C₁ bis C₆), Alkoxygruppen (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,

30

oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Hydroxylbenzoecarboxyl, Hydroxylnaphthalincarboxyl, Hydroxylbenzoesulfonyl und Hydroxylnaphthalinsulfonyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C₁ bis C₆), Alkoxygruppen (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,

R³ - R⁶ können jeweils einzeln oder paarweise, gegebenenfalls durch

2. ein aromatischer Ring aus den Gruppen

Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C₁ bis C₆), Alkoxygruppen (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann,

5 Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C₁ bis C₆), Alkoxygruppen (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann,

10 die über folgendes Verfahren (DE 199 32 317) dargestellt werden

- 15 a) 3-, 4-, 5-, 6-substituiertes Phenol in einem geeigneten Lösungsmittel mit Chlorsulfonsäure versetzt wird,
- b) das Zwischenprodukt aus a) mit Chlortrimethylsilan umgesetzt, filtriert und fraktioniert destilliert wird,
- c) das Zwischenprodukt aus b) mit Lithiumtetramethanolat-borat(1-), in einem geeigneten Lösungsmittel umgesetzt und daraus das Endprodukt isoliert wird, können im Elektrolyten enthalten sein.

20 Ebenso können die Elektrolyte Verbindungen der folgenden Formel (DE 199 41 566)



25 wobei

Kt= N, P, As, Sb, Se

A= N, P, P(O), O, S, S(O), SO₂, As, As(O), Sb, Sb(O)

30 R¹, R² und R³ gleich oder verschieden

H, Halogen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkyl C_nH_{2n+1},

und/oder unsubstituiertes Alkyl, der eine Sauerstoffatome und eine oder mehreren Dreifachbindungen, substituiertes und/oder un-

substituiertes Cycloalkyl C_mH_{2m-1} , ein- oder mehrfach substituiertes und/oder unsubstituiertes Phenyl, substituiertes und/oder unsubstituiertes Heteroaryl,

5 A kann in verschiedenen Stellungen in R^1 , R^2 und/oder R^3 eingeschlossen sein,

Kt kann in cyclischen oder heterocyclischen Ring eingeschlossen sein,

10 die an Kt gebundenen Gruppen können gleich oder verschieden sein mit

n= 1-18

15 m= 3-7

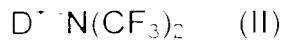
k= 0, 1-6

l= 1 oder 2 im Fall von $x=1$ und 1 im Fall $x=0$

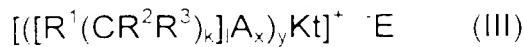
20 x= 0,1

y= 1-4

bedeuten, enthalten. Das Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Alkalosalz der allgemeinen Formel



mit D^+ ausgewählt aus der Gruppe der Alkalimetalle in einem polaren organischen Lösungsmittel mit einem Salz der allgemeinen Formel

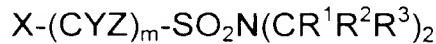


- 10 -

EF^- , Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , ClO_4^- , AsF_6^- oder PF_6^-

bedeutet, umgesetzt wird.

Aber auch Elektrolyte enthaltend Verbindungen der allgemeinen
5 Formel (DE 199 53 638)



mit

10 X H, F, Cl, $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, $\text{C}_n\text{F}_{2n-1}$, $(\text{SO}_2)_k\text{N}(\text{CR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$

Y H, F, Cl

Z H, F, Cl

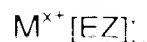
15 R^1 , R^2 , R^3 H und/oder Alkyl, Fluoralkyl, Cycloalkyl

m 0-9 und falls $\text{X}=\text{H}$, $m \neq 0$

n 1-9

20 k 0, falls $m=0$ und $\text{k}=1$, falls $m=1-9$,

hergestellt durch die Umsetzung von teil- oder perfluorierten Alkysulfonylfluoriden mit Dimethylamin in organischen Lösungsmitteln sowie
Komplexsalze der allgemeinen Formel (DE 199 51 804)



worin bedeuten:

x, y 1, 2, 3, 4, 5, 6

30 M^{x+} ein Metallion

R¹ bis R⁵ gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

5 eines Halogens (F, Cl, Br),

eines Alkyl- oder Alkoxyrestes (C₁ bis C₈) der teilweise oder vollständig durch F, Cl, Br substituiert sein kann,

10 eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C₁ bis C₈) oder F, Cl, Br substituiert sein kann

15 eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen heterocyclischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C₁ bis C₈) oder F, Cl, Br substituiert sein kann, haben können und

20 Z OR⁶, NR⁶R⁷, CR⁶R⁷R⁸, OSO₂R⁶, N(SO₂R⁶)(SO₂R⁷),
C(SO₂R⁶)(SO₂R⁷)(SO₂R⁸),
OCOR⁶, wobei

25 R⁶ bis R⁸ gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

30 eines Wasserstoffs oder die Bedeutung wie R¹ bis R⁵ haben, hergestellt durch Umsetzung von einem entsprechenden Bor- oder Phosphor-Lewis-Säure-Solvenz-Adukt mit einem Lithium- oder Tetraalkylammonium-Imid, -Methanid oder -Triflat, können verwendet werden.

Auch Boratsalze (DE 199 59 722) der allgemeinen Formel

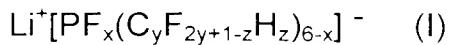
worin bedeuten:

5 M ein Metallion oder Tetraalkylammoniumion

x,y 1, 2, 3, 4, 5 oder 6

10 R¹ bis R⁴ gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Ein-
fach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbundener Alkoxy-
oder Carboxyreste (C₁-C₈) können enthalten sein. Hergestellt werden
diese Boratsalze durch Umsetzung von Lithiumtetraalkoholatborat
oder einem 1:1 Gemisch aus Lithiumalkoholat mit einem Borsäuree-
ster in einem aprotischen Lösungsmittel mit einer geeigneten Hy-
droxyl- oder Carboxylverbindung im Verhältnis 2:1 oder 4:1.

15 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch in Elektrolyte
eingesetzt werden, die Lithiumfluoralkylphosphate der allgemeinen
Formel (I) enthalten,



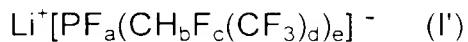
worin

25 1 ≤ x ≤ 5

3 ≤ y ≤ 8

0 ≤ z ≤ 2y + 1

bedeuten und die Liganden (C_yF_{2y+1-z}H_z) gleich oder verschieden sein
können, wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (I'),



in der a eine ganze Zahl von 2 bis 5, b = 0 oder 1, c = 0 oder 1, d = 2

und für a, b, c, d gilt: a + b + c + d = 6.
und c nicht gleichzeitig jeweils = 0 bedeuten und die Summe aus a +
e gleich 6 ist und die Liganden (CH_bF_c(CF₃)_d) gleich oder verschieden

sein können, ausgenommen sind (DE 100 089 55). Das Verfahren zur Herstellung von Lithiumfluoralkylphosphaten der allgemeinen Formel (I) ist dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel

5

$H_mP(C_nH_{2n+1})_{3-m}$ (III),

$OP(C_nH_{2n+1})_3$ (IV),

$Cl_mP(C_nH_{2n+1})_{3-m}$ (V),

10

$F_mP(C_nH_{2n+1})_{3-m}$ (VI),

$Cl_oP(C_nH_{2n+1})_{5-o}$ (VII),

$F_oP(C_nH_{2n+1})_{5-o}$ (VIII),

15

in denen jeweils

$0 \leq m \leq 2$, $3 \leq n \leq 8$ und $0 \leq o \leq 4$ bedeutet,

20

durch Elektrolyse in Fluorwasserstoff fluoriert wird, das so erhaltene Gemisch der Fluorierungsprodukte durch Extraktion, Phasentrennung und/oder Destillation aufgetrennt wird, und das so erhaltene fluorierte Alkylphosphoran in einem aprotischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch unter Feuchtigkeitsausschluß mit Lithiumfluorid umgesetzt wird, und das so erhaltene Salz der allgemeinen Formel (I) nach den üblichen Methoden gereinigt und isoliert wird.

25

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in Elektrolyte für elektrochemische Zellen eingesetzt werden, die Anodenmaterial, bestehend aus beschichteten Metallkernen, ausgewählt aus der Gruppe Sb, Bi, Cd, In, Pb, Ga und Zinn oder deren Legierungen, enthalten (DE 100 16 024). Das Verfahren zur Herstellung dieses Anodenmaterials ist dadurch gekennzeichnet, daß

- b) die Suspension mit Kohlenwasserstoffen mit C₅-C₁₂ emulgiert werden,
- c) die Emulsion auf die Metall- oder Legierungskerne aufgefällt werden und
- 5 d) durch Temperung des Systems die Metallhydroxide bzw. -oxihydroxide in das entsprechende Oxid übergeführt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch in Elektrolyte für elektrochemische Zellen eingesetzt werden, mit Kathoden aus gängigen Lithium-Interkalations und Insertionsverbindungen aber auch mit Kathodenmaterialien, die aus Lithium-Mischoxid-Partikel bestehen, die mit einem oder mehreren Metalloxiden (DE 199 22 522) beschichtet sind, indem die Partikel in einem organischen Lösungsmittel suspendiert werden, die Suspension mit einer Lösung einer hydrolysierbaren Metallverbindung und einer Hydrolyselösung versetzt und danach die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden. Sie können auch aus Lithium-Mischoxid-Partikel bestehen, die mit einem oder mehreren Polymeren (DE 199 46 066) beschichtet sind, erhalten durch ein Verfahren, bei dem die Partikel in einem Lösungsmittel suspendiert werden und anschließend die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden. Ebenso können die erfindungsgemäßen Verbindungen in Systemen mit Kathoden eingesetzt werden, die aus Lithium-Mischoxid-Partikeln bestehen, die mit Alkalimetallverbindungen und Metalloxiden ein- oder mehrfach beschichtet sind (DE 100 14 884). Das Verfahren zur Herstellung dieser Materialien ist dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel in einem organischen Lösungsmittel suspendiert werden, eine Alkalimetallsalzverbindung suspendiert in einem organischen Lösungsmittel zugegeben wird, Metalloxide gelöst in einem organischen Lösungsmittel zugegeben werden, die Suspension mit einer Hydrolyselösung versetzt wird und

Nachfolgend wird ein allgemeines Beispiel der Erfindung näher erläutert.

Zur Darstellung des Anions ausgewählt aus der Gruppe



mit $0 \leq n, m, o, p \leq 4$ und

$m+n+o+p=4$

10 wobei R^1 bis R^4 verschieden oder paarweise gleich sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbildung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam

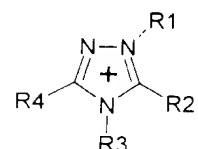
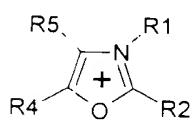
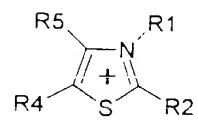
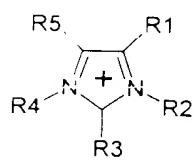
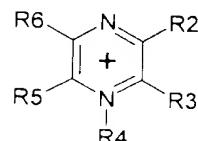
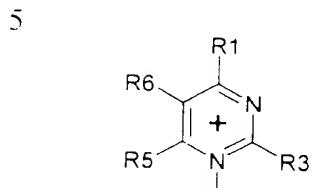
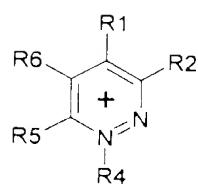
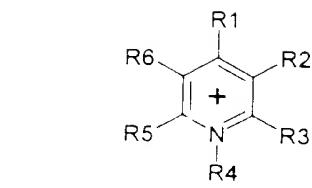
15 die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$ mit $1 < n < 6$ und $0 < x \leq 13$ oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, besitzen,

20 die Bedeutung eines aromatischen heterocyclischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$ mit $1 < n < 6$ und $0 < x \leq 13$ oder Halogen oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, besitzen,

25 die Bedeutung eines Alkylrests (C_1 bis C_8) der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl, , N($C_nF_{(2n+1-x)}H_x$)₂, O($C_nF_{(2n+1-x)}H_x$), SO₂($C_nF_{(2n+1-x)}H_x$), $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$ mit $1 < n < 6$ und $0 < x \leq 13$ substituiert sein kann, besitzen.

30 die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carboxyl-, Dicarboxyl- oder Hydroxycarboxylrests, der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl, , N($C_nF_{(2n+1-x)}H_x$)₂, O($C_nF_{(2n+1-x)}H_x$), SO₂($C_nF_{(2n+1-x)}H_x$), $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$ mit $1 < n < 6$ und $0 < x \leq 13$ substituiert sein kann wird ein bekanntes Verfahren aus

... Darstellung des Radikals ausgewählt aus der Gruppe



wird ein bekanntes Verfahren aus US 5827602 verwendet. Die
 20 Edukte werden in einem aprotischen organischen Lösungsmittel, bei Temperaturen im Flüssigkeitsbereich des Lösungsmittels, ca. 0,5 bis 12 Stunden, bevorzugt 1-4 Stunden, umgesetzt.

Zur Entfernung der Nebenprodukte wird auf bis zu -30°C , z.B. bei
 25 LiCl als Nebenprodukt auf -10°C bis -20°C , gekühlt und das ausfallende Nebenprodukt abfiltriert, bevorzugt vakuumfiltriert.

Das Lösungsmittel/Produkt-Gemisch kann direkt im Elektrolyten eingesetzt werden. Gegebenenfalls kann auch das Lösungsmittel abdestilliert und das erhaltene Produkt getrocknet werden.

30 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

Beispiele

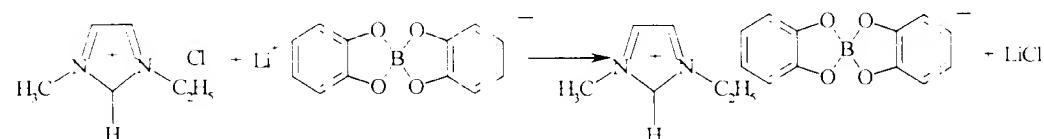
Beispiel 1

5

Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis[1,2benzendifolato O,O']borat

10

Lithiumbis[1,2 benzendifolato O, O']borat wird nach WO 94/27335 bzw. WO 98/07729 synthetisiert. Das Produkt wird in Acetonitril nach folgender Reaktionsgleichung umgesetzt:



15

Die Reaktionsmischung wird unter Kühlung über eine Glasfritte vakuumfiltriert, um das als Nebenprodukt gebildete LiCl zu entfernen. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum abdestilliert und das erhaltene 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis[1,2benzendifolato O,O']borat im Vakuum getrocknet.

Beispiel 2

25

Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis[salicylato]borat

Lithiumbis[salicylato]borat wird nach WO 94/27335 bzw. nach WO 98/07729 synthetisiert und mit 1-Ethyl-2-methylimidazoliumchlorid in Acetonitril umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird unter Kühlung über eine Glasfritte vakuumfiltriert, um das als Nebenprodukt gebildete LiCl zu entfernen. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum abdestilliert und das erhaltene 1-Ethyl-3-

30

Beispiel 3

Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis[oxalato]borat

Lithiumbis[oxalato]borat wird nach WO 94/27335 bzw. nach
5 WO 98/07729 synthetisiert und mit 1-Ethyl-2-
methylimidazoliumchlorid in Acetonitril umgesetzt. Die Reaktionsmi-
schung wird unter Kühlung über eine Glasfritte vakuumfiltriert, um
das als Nebenprodukt gebildete LiCl zu entfernen. Das Lösungsmittel
wird unter Vakuum abdestilliert und das erhaltene 1-Ethyl-3-
10 methylimidazoliumbis[oxalato]borat im Vakuum getrocknet.

15

20

25

30

Patentansprüche

5

1. Ionische Flüssigkeiten der allgemeinen Formel



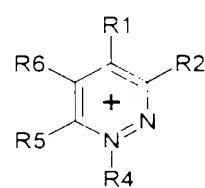
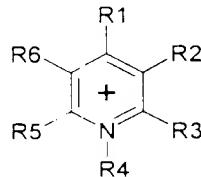
10

worin bedeuten:

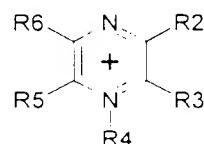
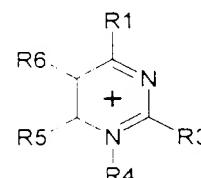
10

K^+ ein Kation ausgewählt aus der Gruppe

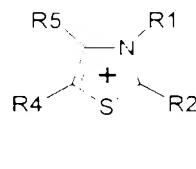
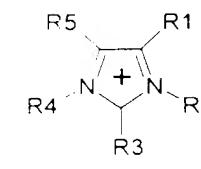
15



20



25



30

wobei R^1 bis R^5 gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind und jeweils einzeln oder gemeinsam folgende Bedeutung haben:

- Halogen.

- Alkylrest (C₁ bis C₈) der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl, N(C_nF_(2n+1-x)H_x)₂, O(C_nF_(2n+1-x)H_x), SO₂(C_nF_(2n+1-x)H_x), C_nF_(2n+1-x)H_x mit 1<n<6 und 0<x≤13 substituiert sein kann

5

und

A⁻ ein Anion ausgewählt aus der Gruppe[B(OR¹)_n(OR²)_m(OR³)_o(OR⁴)_p]⁻

10

mit 0≤n, m, o, p≤4 und

m+n+o+p=4

15

wobei R¹ bis R⁴ verschieden oder paarweise gleich sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbildung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam

20

die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch C_nF_(2n+1-x)H_x mit 1<n<6 und 0<x≤13 oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, besitzen,

25

die Bedeutung eines aromatischen heterocyclischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch C_nF_(2n+1-x)H_x mit 1<n<6 und 0<x≤13 oder Halogen oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, besitzen,

30

die Bedeutung eines Alkylrests (C₁ bis C₈) der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl, , N(C_nF_(2n+1-x)H_x)₂, O(C_nF_(2n+1-x)H_x), SO₂(C_nF_(2n+1-x)H_x), C_nF_(2n+1-x)H_x mit 1<n<6 und 0<x≤13 substituiert sein kann, besitzen.beziehungsweise OR¹ bis OR⁴

11
Fluor, Jod, Sulfat, Sulfonat, Sulfonat oder Oxyfluoroxyl-
rests, der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugs-

- 22 -

Zusammenfassung

5

Die Erfindung betrifft ionische Flüssigkeiten zur Anwendung in elektrochemischen Zellen und für organische Synthesen.

10

15

20

25

30

weise F, Cl, , N($C_nF_{(2n+1-x)}H_x$)₂, O($C_nF_{(2n+1-x)}H_x$), SO₂($C_nF_{(2n+1-x)}H_x$), $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$ mit $1 < n < 6$ und $0 < x \leq 13$ substituiert sein kann, besitzen.

2. Verwendung ionische Flüssigkeiten wie in Anspruch 1 definiert in elektrochemischen Zellen mit verbesserter thermischer Stabilität, geringerer Korrosivität und einem größeren Flüssigkeitsbereich.

5

3. Verwendung ionischer Flüssigkeiten wie in Anspruch 1 definiert in Superkondensatoren.

10 4. Verwendung ionischer Flüssigkeiten wie in Anspruch 1 definiert als Lösungsmittel und in der Katalyse von chemischen Reaktionen.

15 5. Verwendung ionischer Flüssigkeiten wie in Anspruch 1 definiert als hydraulische Flüssigkeit.

20

25

30